



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(11) (21) Patentihakemus - Patentansökan	944355
(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5	
C 01F 11/18, D 21H 17/67	
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	20.09.94
(24) Alkupäivä - Löpdag	12.03.93
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	03.10.94
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	PCT/US93/02372
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
03.04.92 US 863276 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Minerals Technologies Inc., 405 Lexington Avenue, New York, N.Y. 10174-1901, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Kroc, Vicki J., 664 Luther Lane, Nazareth, Pa. 18064, USA, (US)
2. Fairchild, George H., 3224 Gloucester Drive, Bethlehem, Pa. 18017, USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

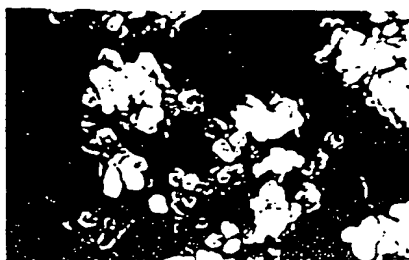
(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Saostettujen kalsiumkarbonaattihiukkasten agglomeraatti
Agglomerat av utfällda kalciumkarbonatpartiklar

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee uudenlaisia aggregoitu-neessa muodossa olevia kalsiumkarbonaatti-hiukkasia, jotka täyteaineina käytettynä antavat paperille parannetun lujuuden ja opasiteetin ja muita etuja ja joita val-mistetaan menetelmällä, jossa lisätään kalkkia ja hiilidioksidia reaktioseokseen, joka sisältää muodoltaan skalenoedrista ydinnysmateriaalia, ja kalkki ja hiilidi-oksidi lisätään samanaikaisesti. Kalkin ja hiilidioksidin virtausnopeudet säädetään siten, että reaktioseoksen liuosfaasin johtokyky tulee säädetyksi suunnilleen alueelle 2,0 - 4,0 mS, jolloin muodostuu kalsiittihiukkasaggregaatteja, joiden kes-kimääräinen palloekvivalenttiläpimitta on noin 1,5 - 3,5 µm ja ominaispinta-ala noin 2,0 - 9,0 m²/g. Vähintään noin 25 % mainit-tujen aggregaattien hiukkasista on muodol-taan prismaattisia.

Uppfinningen avser nya utfällda kalcium-karbonatpartiklar i aggregatform, vilka då de används som fyllmedel förlänar ökad styrka, opacitet och andra fördelar åt papper, varvid de framställs genom ett förfarande som inbegriper tillsättning av kalk och koldioxid i en reaktionsblandning som innehåller ympmaterial med skalened-ral morfologi och kalken och koldioxiden tillsätts samtidigt. Flodeshastigheterna hos kalken och koldioxiden inställs för reglering av lösningens ledningsförmåga i reaktionsblandningen till ett värde mellan ca 2,0 och ca 4,0 mS för bildande av kal-citpartikelaggregaten, varvid aggregaten har en medelekvivalent sfärisk diameter mellan ca 1,5 och 3,5 mikron och en spe-cifik ytarea mellan ca 2,0 och 9,0 m²/g. Åtminstone ca 25 % av partiklarna i aggre-gaten har prismatisk form.



Saostettujen kalsiumkarbonaattihiukkasten agglomeraatti

Tämä keksintö koskee uusia aggregoituneessa muodossa olevia saostettuja kalsiumkarbonaattihiukkasia, joista
 5 mainituista hiukkasista olennaisella osalla on prismaattinen muoto, ja menetelmää niiden valmistamiseksi.

Kooltaan ja muodoltaan vaihtelevat kalsiumkarbonaattihiukkaset kuuluvat käyttökelpoisimpiin täyteaineisiin paperinvalmistusalaalla. Nämä hiukkaset voidaan jakaa
 10 karkeasti kahteen ryhmään, nimittäin luonnon kalsiumkarbonaattihiukkasiin ja saostettuihin kalsiumkarbonaattihiukkasiin. Luonnon kalsiumkarbonaattia valmistetaan jauhamalla mekaanisesti kalkkikivi jopa niin pieneen hiukkaskokoon kuin 0,5 μm , vaikkakin kalkkikiven jauhaminen alle yhden
 15 mikrometrin hiukkaskokoon on hyvin vaikeaa. Jauhetut kalkkikivihiukkaset ovat yleensä muodoltaan hyvin epäsäännöllisiä, ja niillä on tavallisesti laaja hiukkaskokajakautuma.

Yleisissä menetelmissä saostettujen kalsiumkarbonaattien valmistamiseksi ovat vaikuttavia tekijöitä kalkin (kalsiumoksidin) sammutus, karbonointilämpötila ja hiilidioksidin lisäysnopeus sammutettuun kalkkiin. Säätelemällä sopivasti liuosympäristöä tuotetaan joko kalsiittia, aragoniittia tai vateriittia. Ympäristöolosuhteiden mukaan
 20 kalsiitilla voi olla joko prismaattinen, sklenoedrinen tai romboedrinen kidemuoto. Aragoniitti on neulamaista ja joko yksittäisten tai aggregoituneiden neulamaisten kiteiden muodossa. Vateriitti on yleisesti ottaen pallomaista, mutta se on epästabiilia ja muuttu helposti kalsiitiksi.
 25 Tuotteiden kidemuodot määrää kalsium- ja hydroksidi-ionipitoisuus kalsiumkarbonaatin ydintymisen ja kasvun aikana vallitsevassa liuosympäristössä.

Koon säätely vaihtelemalla sammutus- ja karbonointiolosuhteita on yleensä läheisessä suhteessa tuloksena olevaan muotoon ja rajoittuu tavallisesti suhteellisen kapealle alueella kunkin tuotteen kohdalla.
 35

Muotoon ja kokoon vaikuttaa usein merkittävästi myös erilaisten lisäaineiden lisääminen sammutettuihin kalkkeihin. Tätä valaisee US-patenttijulkaisu 4 714 603, jossa kuvataan synteesiä pallomaisten kalsiittihikkasten valmistamiseksi, jossa lisätään liuotettua polyfosfaattia sammutettuun kalkkiin ennen hiilidioksidin syöttämistä. Hiukkaskokojen esitetään olevan alueella 2,5 - 10,0 μm , ja koko riippuu lisätyn polyfosfaatin määrästä.

Muiden lisäaineiden, kuten moniemäksisten orgaanisten happojen ja polysakkaridien, on myös havaittu säätelevän kokoa jossakin määrin, kun niitä lisätään kalkkiin ennen karbonointia, ja vaikutus riippuu käytetyn kalkin lähteestä, iästä ja puhtaudesta.

Julkaisussa Japanese Kokai nro 90-30 614 esitetään menetelmä kuutiollisen kalsiumkarbonaattijauheen valmistamiseksi puhaltamalla kalkkimaitolietteeeseen lämpötilassa 5 - 20 °C kaasua, joka sisältää 10 - 40 til-% CO_2 :a, minkä jälkeen sakka suodatetaan ja siitä poistetaan vettä. Suodatuksesta ja vedenpoistosta tuleva liuos käytetään sitten uudelleen prosessissa.

US-patenttijulkaisussa 4 367 207 (Vanderheiden) esitetään menetelmä hienojakoisen saostetun kalsiitin valmistamiseksi lisäämällä organopolyfosfonaattipolyelektrolyyttiä kalkkimaitolietteeeseen, minkä jälkeen lietteeseen lisätään hiilidioksidikaasua alkulämpötilan ollessa 7 - 18 °C. Tuloksena olevan hienojakoisen saostetun kalsiitin keskimääräinen hiukkaskoko on pienempi kuin noin 0,03 μm .

US-patenttijulkaisussa 5 043 017 (Passaretti) esitetään kalsiumkarbonaatin hapolla stabiloitu muoto, joka koostuu seoksesta, joka sisältää hienojakoista kalsiumkarbonaattia, johon lisätään kalsiumia kelatoivaa ainetta ja konjugaattiemästä, minkä jälkeen lisätään heikkoa happoa, kuten fosforihappoa.

Katayama et al. (EP-hakemusjulkaisu 406 662) esittää menetelmän aragoniittikidemuodossa olevan kalsiumkarbonaatin valmistamiseksi esisekoittamalla aragoniittikidemuodossa olevaa kalsiumkarbonaattia ja $\text{Ca}(\text{OH})_2$:a vesilietteeksi, lisäämällä vesiliukoista fosforihappoyhdistettä vesilietteeseen, ja syöttämällä CO_2 -kaasua vesilietteeseen karbonaation aikaansaamiseksi. Tuloksena olevalla aragoniittikidemuodossa olevalla kalsiumkarbonaatilla on suuri hiukkaskoko ja neulamainen muoto, ja sen pidempi läpimitta on 10 - 100 μm ja lyhempi läpimitta 0,5 - 4,0 μm .

Julkaisussa Japanese Kokai nro 89-301 510 kuvataan vääntämäisen kalsiumkarbonaatin valmistamista lisäämällä polysakkarideja, H_2SO_4 :a ja/tai sen suoloja kalkkimaitolietteen karbonoinnin aikana.

US-patenttijulkaisussa 3 320 026 (Waldeck) esittää menetelmä erillisten lyhyiden prismaattisten kalsiittikiteiden muodossa olevan kalsiumkarbonaatin valmistamiseksi, jossa kalkkimaitolietettä karbonoidaan aloituslämpötilassa alle 20 °C, kunnes kalsiitin kiteytyminen alkaa ja annetaan reaktioseoksen lämpötilan kohota sitten suunnilleen alueelle 30 - 45 °C.

GB-hakemusjulkaisussa 1 145 507A (Shiraishi) esittää menetelmä neulamaisten - pylväsmäisten aragoniittihiukkasten valmistamiseksi, jotka ovat epäsäännöllisiä ja kolmiulotteisesti toisten ympäri kiertyneitä. Aragoniittihiukkasten keskimääräinen pituus on 0,3 - 6 μm . Menetelmässä käytetään aragoniittiydintämiskiteitä, joihin lisätään $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -lietettä ja CO_2 -pitoista kaasua.

Kuten mainittiin, kalsiumkarbonaatilla ja erityisesti saostetulla kalsiumkarbonaatilla (PCC) on laajasti käyttöä paperinvalmistusalaalla täyteaineena, ja tällaisten täyteaineiden käyttö on ratkaisevaa kustannusten kannalta. Tässä suhteessa puumassa on paljon kalliimpaa kuin täytemateriaalit; niinpä mitä enemmän täyteainetta paperinvalmistajat pystyvät käyttämään, sitä halvempaa on lopputuo-

te. PCC:lla on myös joitakin lisäetuja. Sillä on taipumus pidentää paperituotteen ikää, koska yleensä vältetään hapon käyttö käytettäessä PCC:a. Sillä on myös taipumus tehdä paperista läpinäkymättömämpi, mikä on tavallisesti toivottavaa, ts. mitä vähemmän valoa paperin läpi pääsee, sitä parempi on yleensä tuotteen kaupallinen soveltuvuus. Täytemateriaalien, kuten PCC:n käytössä esiintyy kuitenkin yksi vakava haittapuoli, joka on se, että paperin lujuus heikkenee suodaan verrannollisesti käytettävän täyteaineen määrään. Niinpä paperiteollisuudessa etsitään jatkuvasti uusia täytemateriaaleja, jotka saattaisivat täytemateriaalien, esimerkiksi PCC:n, käytön kustannussäästönäkökohtaan ja sen lujuudenheikennysvaikutuksen keskenään tasapainoon. On havaittu, että suurentamalla PCC-täytemateriaalin hiukkaskokoa kumotaan jossakin määrin tätä puutetta; paperin lujuus kasvaa itse asiassa suoraan verrannollisesti täytemateriaalihiukkasten kokoon. Tämän toivottavan vaikutuksen vastapainona on kuitenkin samanaikainen paperin opasiteetin heikkeneminen, jälleen lähes suoraan verrannollisesti käytettyjen hiukkasten kokoon. Niinpä tarve löytää parannettuja PCC-täyteaineita, jotka saavat aikaan paremman tasapainon paperissa, johon täyteainetta lisätään, tapahtuvan lujuuden heikkenemisen minimoinnin ja erinomaisten optisten ominaisuuksien samanaikaisen säilyttämisen välillä, on edelleen yksi tärkeä kiinnostuksen kohde paperiteollisuudessa.

Keksinnön yhteenveto

Tämän keksinnön mukaisesti on valmistettu uudenlaisia saostettuja kalsiumkarbonaattihiukkasia, joilla on ainutlaatuinen kiteen muoto (ja määriteltä keskimääräinen palloekvivalenttiläpimitta), ja jotka saavat aikaan parannettuja ominaisuuksia paperissa, johon niitä lisätään täyteaineeksi, joihin ominaisuuksiin kuuluu parannettu tasapaino lujuuden ja opasiteetin välillä.

Tarkemmin määriteltynä tämän keksinnön mukaiset uudet PCC-hiukkaset ovat kalsiittihiukkasrykelmien eli -aggregaattien muodossa, joissa olennainen osa mainituista hiukkasista, vähintään noin 25 % (hiukkasten kokonaislukumäärästä), mutta edullisesti yli 50 %, on muodoltaan prismaattisia ja joille aggregaateille on lisäksi tunnusmerkkillistä, että niiden keskimääräinen palloekvivalenttiläpimitta on noin 1,5 - 3,5 μm ja ominaispinta-ala noin 2,0 - 9,0 m^2/g .

On havaittu, että edellä mainittuja tämän keksinnön mukaisia aggregoituneita PCC-hiukkasia voidaan valmistaa säädellyllä kaksivaiheisella prosessilla. Laajimmassa yhteydessään tämä prosessi käsittää ensimmäisen vaiheen, jossa muodostetaan reaktioseos, joka sisältää ydintämismateriaalia, joka koostuu skalenoedrisista PCC-hiukkasista, joiden keskimääräinen palloekvivalenttiläpimitta on noin 1,0 - 1,8 μm . Toisena vaiheena on lisäkalkin (kalsiumhydroksidin tai kalsiumoksidin) syöttäminen olennaisesti samanaikaisesti hiilidioksidin kanssa reaktioseokseen, joka sisältää edellä mainittua ydintämismateriaalia. Lisättävän kalkin ja hiilidioksidin virtausnopeudet säädetään siten, että tuloksena olevan reaktioseoksen liuososan johtokyky tulee säädetyksi suunnilleen alueelle 2,0 - 4,0 mS. Ainutlaatuisen PCC-hiukkasaggregaattien muodostuminen, joissa prismaattisen muodon osuus on keksinnön mukaisesti edellä mainittu, oli odottamatonta samoin kuin näiden aggregaattien yllättävät ominaisuudet käytettäessä niitä täyteaineina paperinvalmistusprosessissa.

Tämän keksinnön ajatuksen mukaisia ovat siten myös parannetut paperituotteet, joihin on sisällytetty tämän keksinnön mukaisia uudenlaisia aggregoituneita PCC-hiukkasia, joille on tunnusmerkkillistä suuri lujuus ja toivottava opasiteetti ja joilla on lisäksi odottamattomia etuja, kuten vähentyneet kustannukset muihin lujuudeltaan hyviin täyteaineisiin nähden, sillä kyseinen prosessi ei vaadi

käytännöllisesti katsoen ollenkaan jäähdytystä eikä lisää tuotantolaitteita.

Piirustusten lyhyt kuvaus

5 Kuvio 1 on käyrä, jossa verrataan kolmella tätä keksintöä edustavalla tuotteella, joista käytetään merkin-
töjä PCC-CP-2, PCC-CP-5 ja vastaavasti PCC-CP-6, kylläste-
tyn paperin lujuutta skalenoidrisella PCC:lla, josta käy-
tetään merkintää PCC-S, ja erillisillä prismaattisilla
10 PCC-kiteillä, joista käytetään merkintää PCC-P, kylläste-
tyn paperin lujuuteen.

Kuvio 2 on käyrä, jossa verrataan kuviossa 1 esite-
tyillä kolmella tätä keksintöä edustavalla tuotteella kyl-
lästetyn paperin opasiteettia kuvion 1 mukaisilla PCC-
S:llä ja PCC-P:llä kyllästetyn paperin opasiteettiin.

15 Kuvio 3 on käyrä, jossa verrataan kuviossa 1 esite-
tyillä kolmella tätä keksintöä edustavalla tuotteella kyl-
lästetyn paperin liimauslujuutta kuvion 1 mukaisilla PCC-
S:llä ja PCC-P:llä kyllästetyn paperin liimauslujuuteen.

20 Kuvio 4 on suurennussuhteella 10 000x otettu mik-
roskooppivalokuva, joka osoittaa kuvioiden 1 - 3 mukaisen
PCC-S:n muodon.

Kuvio 5 on suurennussuhteella 10 000x otettu mik-
roskooppivalokuva, joka osoittaa kuvioiden 1 - 3 mukaisen
PCC-P:n muodon.

25 Kuvio 6 on suurennussuhteella 10 000x otettu mik-
roskooppivalokuva, joka osoittaa tämän keksinnön mukaisen
tyypillisen aggregoituneen prismaattisen PCC:n muodon.

Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

30 Kuten edellä mainittiin, tämän keksinnön mukaiset
uudenlaiset PCC-hiukkaset sidotaan yhteen aggregoituneeksi
rakenteeksi. Tämä osoitetaan kuviossa 6, johon viitataan
uudelleen jäljempänä. Kuten tämän kuvion mikroskooppivalo-
kuvassa osoitetaan, PCC-hiukkaset sidotaan yhteen rykel-
mäksi eli aggregaatiksi, eivätkä ne ole luonteeltaan eril-
35 lisiä. Tämän rakenteen eli mallin yksi ratkaiseva puoli

on, että olennainen osa sitoutuneista hiukkasista on muo-
doltaan prismaattisia. Tämän keksinnön toteutuksen yhtey-
dessä "olennainen osa" tarkoittaa prosenttiosuutta, joka
on vähintään suuruusluokkaa 25 %. Parhaan tasapainon saa-
vuttamiseksi paperin lujuuden ja opasiteetin välillä on
5 kuitenkin edullista, että prismaattisten hiukkasten pro-
sentuaalinen osuus rykelmässä eli aggregaatissa on vähin-
tään noin 50 %.

On myös havaittu, että tämän keksinnön mukaisten
10 aggregaattien keskimääräiset ekvivalenttipalloläpimitat
(jäljempänä käytetään termiä AESD) ovat suunnilleen alu-
eella 1,5 - 3,5 μm ja että niiden ominaispinta-ala on noin
2,0 - 9,0 m^2/g . Aggregaatit, joiden AESD on noin 2,0 - 2,6
ja pinta-ala noin 3 - 6 m^2/g , ovat erityisen toivottavia
15 kaupallisissa sovelluksissa.

Edellä mainittuja tämän keksinnön mukaisia uuden-
laisia PCC-hiukkasia voidaan valmistaa prosessilla, joka
käsittää ensimmäisen vaiheen, jossa muodostetaan reaktio-
seos, joka sisältää ydintämismateriaalia, joka koostuu
20 erillisistä skalenodrisista PCC-hiukkasista, joiden AESD
on noin 1,0 - 1,8 μm . Vaikka mitä tahansa alalla tunnettua
menetelmää voitaisiin käyttää mainitunlaisten hiukkasten
valmistamiseen, joilla on edellä mainittu AESD, on havait-
tu edulliseksi muodostaa mainitunlaisia hiukkasia syöttä-
25 mällä hiilidioksidia kalsiumhydroksidin vesilietteeseen,
jolloin hiilidioksidin syöttö aloitetaan suunnilleen läm-
pötilassa 20 - 50 °C ja lämpötila-alue 30 - 50 °C on eri-
tyisen sopiva.

Tämän keksinnön mukaisten PCC-hiukkasten valmistus-
30 prosessin toisessa vaiheessa syötetään lisää kalkkia olen-
naisesti samaan aikaan kuin hiilidioksidivirta, ts. olen-
naisesti samanaikaisesti, skalenodrista ydintämismateri-
aalia sisältävään ensimmäisen vaiheen reaktioseokseen.
Yksi tämän vaiheen ratkaiseva lisäpiirre on, että lisättä-
35 vän kalkin ja hiilidioksidin virtausnopeudet säädetään

siten, että syntyvän reaktioseoksen liuosfaasin johtokyky tulee säädetyksi suunnilleen alueelle 2,0 - 4,0 mS; liuoksen johtokyky on edullisesti noin 2,5 - 3,5 mS ja edullisimmin noin 3,0 mS.

5 Tässä toisessa vaiheessa reaktioseoksen lämpötila ei ole ratkaiseva, ja se voidaan määrittää empiirisesti, ts. sellaisten tämän keksinnön mukaisten aggregoituneiden PCC-hiukkasten kasvun ja muodostumisen kautta, joilla on edellä mainittu hiukkasten muoto ja aggregaattien AESD- ja
10 pinta-ala-arvot. On havaittu, että suunnilleen alueella 40 - 70 °C olevat lämpötilat ovat tyypillisiä tämän prosessin toisen vaiheen toteuttamiseksi.

Toisessa vaiheessa lisättävän kalkin lähde voi myös olla vaihteleva, kuten (a) kalsiumhydroksidilietepanoksen
15 osa, jota ei käytetä edellä mainitussa ensimmäisessä vaiheessa, (b) muu vesilietelähde kuin ensimmäisessä vaiheessa käytettävä liete ja (c) "kuiva kalkki", kuten karkea tai rakeinen sammuttamaton kalkki (CaO), jota tuotetaan kalsinoimalla kalkkikiveä. Kuivan kalkin käyttö ei ole
20 yhtä edullista kuin kalkin vesilietteen käyttö, koska useimmissa olemassa olevissa kaupallisissa prosesseissa PCC:n valmistamiseksi käytetään kalkin vesilietteitä karbonaatiovaiheessa. Tilanteissa, joissa on toivottavaa minimoida veden käyttö PCC-lietteessä, esimerkiksi haluttaessa suurentaa PCC-kiintoainepitoisuutta lietteessä, se
25 voisi kuitenkin olla edullista.

Sivumainintana esitettäkoon, että oli odottamatonta, että aggregoituneita PCC-hiukkasia muodostuisi toisen vaiheen lopussa; on ajateltu, että vain suuria erillisiä
30 skalenoodrisiä hiukkasia muodostuisi tai kasvaisi edellä mainitun toisen vaiheen prosessiolosuhteissa.

Tulisi myös huomata, että vaikka on ratkaisevaa, että ainakin "olennainen osa" tämän keksinnön mukaisiksi rykelmiksi eli aggregaateiksi sitoutuneista hiukkasista on
35 prismaattisia muodoltaan, jäljellä olevien mainituiksi

rykelmiksi eli aggregaateiksi sitoutuneiden hiukkasten muoto voi olla romboedrinen tai skalenoedrinen. Kuten edellä mainittiin, "olennainen osa" tarkoittaa tämän keksinnön yhteydessä vähintään noin 25 %:a (määritettynä kokonaishiukkaslukumäärän mukaan). Osuuden ollessa alle 25 % muodostunut tuote käyttäytyy olennaisesti samalla tavalla skalenoedrinen PCC, jolla on olennaisesti sama AESD.

On myös toivottavaa, että sekä tämän keksinnön mukainen ensimmäinen että toinen vaihe toteutetaan sekoittaen reaktioseoksen reaktiivisten komponenttien välisen vuorovaikutuksen tehon parantamiseksi.

On olemassa joitakin muita muuttujia, jotka esiintyvät kaikissa tunnetuissa menetelmissä PCC-hiukkasten valmistamiseksi ja joilla voi olla jonkin verran vaikutusta syntyvien hiukkasten muotoon ja kokoon. Tämän keksinnön käytännön toteutuksen yhteydessä nämä muuttujat eivät kuitenkaan ole ratkaisevia, ja ne voidaan säätää empiirisesti. Esimerkiksi kalkin ominaispiirteet voivat vaihdella lähteen mukaan; tällaiset kalkkien väliset vaihtelut voivat vaikuttaa jonkin verran PCC-hiukkasten kokoon.

Jos kyseisen prosessin edellä mainitussa ensimmäisessä vaiheessa on määrä käyttää kalsiumhydroksidin vesilietettä, on hyödyllistä poistaa sammuttamaton kalkki ja muut epäpuhtaudet mainitusta lietteestä ennen syöttämistä reaktoriin. Noin 30 - 80 % tästä seulotusta lietteestä voidaan sitten käyttää ensimmäisessä vaiheessa, jossa tuotetaan ydintämiskiteitä; loppuosa seulotusta lietteestä voidaan sitten lisätä kyseisen prosessin toisessa vaiheessa. Tavanomaisen menettelyn yhteydessä edellä mainittuun ensimmäisen vaiheen seulottuun lietteeseen puhalletaan sitten kaasumaista hiilidioksidia säädellyllä nopeudella, kunnes reaktioseoksen johtokyky saavuttaa minimiarvon ja saavutetaan pH-arvo 7,0 - 8,5. Kyseisen prosessin toisessa vaiheessa syötetään hiilidioksidikaasuvirta samanaikaisesti loppuosan kanssa seulotusta vesilietteestä, ja kaasu-

maisen hiilidioksidin virtausta jatketaan sitten tyypillisesti, kunnes toisen eli kasvatusvaiheen reaktioseoksen liuosfaasin johtokyky minimoituu ja saavutetaan pH-arvo 7 - 8.

5 Vaikka kyseisessä prosessissa käytetään tyypillisimmin kaasumaista hiilidioksidia, voidaan hiilidioksidin muita muotoja, kuten nestemäistä tai kiinteää hiilidioksidia tai niiden yhdistelmiä, käyttää joko kyseisen prosessin ensimmäisessä tai toisessa vaiheessa.

10 Kuten aiemmin on mainittu, on olemassa lukuisia syitä lisätä täytemateriaalin määrää (josta käytetään kuormitustaso) paperissa. Näihin kannustimiin kuuluvat seuraavat:

15 (a) raaka-ainekustannussäästöt (Kuitu on olennaisesti kalliimpaa kuin täyteaine.);

(b) energiakustannussäästöt (Täyteaineen lisääminen merkitsee, että jauhatettavaa massaa on vähemmän tonnia kohden paperia.);

20 (c) vesihöyryn kulutus, joka on energiakustannusten yksi puoli (Vesihöyryn kulutus laskee täyteainepitoisuuden kasvaessa, niin että paperin kuivaamiseen kuluva energia vähenee.);

(d) parantuneet optiset ominaisuudet (Opasiteetti ja vaaleus paranevat PCC-määrän kasvaessa.).

25 Täyteaineiden, kuten PCC:n, käyttöön paperinvalmistuksessa liittyy kuitenkin samalla epäkohtia. Nämä epäkohdat täytyy ottaa mukaan mihin tahansa paperinvalmistusyhdistälöön, joka koskee mainitunlaisten täyteaineiden prosentuaalisen osuuden suurentamista. Näihin epäkohtiin kuuluvat seuraavat:

30 (a) lujuuden heikkeneminen,

(b) jäykkyyden väheneminen,

35 (c) liimausasteen heikkeneminen (Tämä voidaan määritellä heikkenemiseksi valmiin paperituotteen kyvyssä vastustaa nesteiden läpikulkua).

Kuten edellä mainittiin, täyteaineen, tässä yhteydessä PCC:n, hiukkaskoon kasvu parantaa paperin tiettyjä ominaisuuksia, esimerkiksi lujuutta, jäykkyyttä ja liimausastetta, joihin vaikuttaa haitallisesti paperiin "kuormattavan" täyteainemäärän kasvu. Tämän vastapainona täytyy kuitenkin ottaa huomioon opasiteetin lasku, joka tapahtuu PCC-hiukkasten koon kasvaessa.

Tämän keksinnön mukaiset uudenlaiset PCC-hiukkaset vaikuttavat edellä mainittujen etujen ja haittapuolien väliseen "tasapainoon" ja mahdollistavat hiukkaskooltaan suhteellisen suurten "rykelmien" käytön suurina täyteainepitoisuuksina, mikä merkitsee huomattavaa taloudellista parannusta paperinvalmistusalaalla nykyisin käytettäviin PCC-täyteaineisiin nähden. Tämä on nähtävissä kuvioista 1 - 3, jotka esittävät jäljempänä tarkemmin kuvattavien koearkkitutkimusten tuloksia.

Kuviossa 1 verrataan kolmea edustavaa esimerkkiä tämän keksinnön mukaisista PCC-hiukkasista, joista käytetään kätevyyden vuoksi merkintöjä PCC-CP-2, PCC-CP-5 ja PCC-CP-6, murtolujuuden kautta mitatun vetolujuuden suhteen tunnettuun PCC-täytemateriaaliin, jonka muoto on skalenoedrinen ja AESD noin $1,4\ \mu\text{m}$ ja josta käytetään kätevyyden vuoksi merkintää "PCC-S", sekä toiseen tunnettuun PCC-täytemateriaaliin, joka koostuu erillisistä muodoltaan prismaattisista kiteistä, jonka AESD on noin $2,0\ \mu\text{m}$ ja josta käytetään kätevyyden vuoksi merkintää "PCC-P". Tämän keksinnön mukaisten tuotteiden PCC-CP-2, PCC-CP-5 ja PCC-CP-6 AESD on $2,08\ \mu\text{m}$, $2,04\ \mu\text{m}$ ja vastaavasti $2,42\ \mu\text{m}$.

Tulisi myös huomata, että materiaali "PCC-S" edustaa täyteainetyyppiä, jota markkinoi Pfizer Specialty Mineral Inc. tavaramerkillä ALBACAR HO, ja se on täytemateriaali, jolle on tunnusmerkillistä suuren opasiteetin antaminen paperille. Materiaali "PCC-P" edustaa täyteainetyyppiä, jota myös markkinoi Pfizer Specialty Mineral Inc. tavaramerkillä ALBAFIL XL, ja se on täytemateriaali, jolle

on tunnusmerkillistä suuren lujuuden antaminen paperille verrattuna muihin täyteaineisiin suurinakin (kuormitus)-osuuksina käytettynä. PCC-S:n (noin 1,4 μm) ja PCC-P:n (noin 2,0 μm) koot ovat tyypillisiä näiden täytemateriaalien kaupallisten sovellusten yhteydessä.

Kuviosta 1 on nähtävissä, että tämän keksinnön mukaiset PCC-hiukkaset antavat tulokseksi vetolujuusominaisuuksia, jotka eivät huomattavasti eroa suurilujuuksisen täyteaineen PCC-P antamista. On myös huomattava, että tämän keksinnön piiriin kuuluvia täytemateriaaleja voidaan käyttää 5 - 7 prosenttiyksikköä suurempina pitoisuuksina kuin korkeaopasiteettista täyteainetta PCC-S ja näillä korotetuilla pitoisuuksilla saavutetaan silti vastaava vetolujuus kuin PCC-S:llä alhaisempina "kuormitustasoilla" käytettynä.

Kuviosta 2 on nähtävissä, että tämän keksinnön mukaiset uudenlaiset PCC-materiaalit antavat paperille olennaisesti korkeamman opasiteetin kuin PCC-P-täyteaine. Niinpä saavutetaan etsitty tasapaino, ts. hyvät opasiteetit ja erinomaiset lujuutta antavat ominaisuudet.

Kuviosta 3 on nähtävissä, että tämän keksinnön mukainen uudenlainen PCC-materiaali antaa paperille paljon suurempia liimausaste-etuja kuin suuriopasiteettinen PCC-S-täyteaine. Tämäkin valaisee edelleen suotuisaa ominaisuuksien kokonaistasapainoa, joka on luontainen tämän keksinnön mukaisille uudenlaisille materiaaleille.

Näiden kuvioiden yhteydessä kuviossa 3 esitetty "Hercules-liimausaste" tarkoittaa paperin kykyä vastustaa vesipohjaisen aineen läpäisyä. Tyypillisen testiin aikana paperipalan pintaan levitetään vihreää mustetta ja mitataan aika, joka kuluu musteen tunkeutumiseen paperin alapintaan.

Kuvion 2 yhteydessä käytetyn testin on kehittänyt the Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI) opasiteetin mittaamiseksi.

Kuvion 4 mikroskooppivalokuva esittää PCC-S-täyte-
 materiaalin morfologista rakennetta, johon viitattiin
 edellä. Kuvion 5 mikroskooppivalokuva esittää PCC-P-täyte-
 materiaalin morfologista rakennetta, johon viitattiin
 5 edellä. Kuvion 6 mikroskooppivalokuva esittää tämän keksinnön mukaisten PCC-hiukkasten yhtä tyypillistä morfologista rakennetta. Tämän keksinnön mukaisten PCC-hiukkasten rykelmä- eli aggregaattirakenne ja täksi rakenteeksi sitoutuneiden hiukkasten prismaattinen muoto on selvästi
 10 nähtävissä.

Tätä keksintö kuvataan nyt yksityiskohtaisemmin
 esimerkein ja viitaten piirustuksiin, kun se on mahdollista. Esimerkit ovat valaisevia, eikä niitä pidä ymmärtää keksintöä rajoittaviksi.

15 **Esimerkki 1**
 Ydinnysvaihe

Ruostumattomasta teräksestä valmistettuun 4 dm³:n reaktoriin, joka oli varustettu sekoittimella, kaasuninjektointiputkella ja nesteinjektointiputkella, syötettiin 1,10 dm³ 7,6-paino-%:ista kalkkimaito [Ca(OH)₂] -lietettä. Ca(OH)₂-lietteen lämpötila säädettiin 45 °C:ksi. Aloitettiin voimakas sekoitus ja syötettiin 15 % CO₂:a ja 85 % ilmaa sisältävää kaasuseosta nopeudella 5,6 dm³/min Ca(OH)₂:n karbonoinnin aikaansaamiseksi. Karbonointia jatkettiin, kunnes lietteen pH saavutti arvon 7,5, mikä osoitti, että reaktio oli mennyt olennaisesti loppuun. Karbonointiaika oli 32 min, ja ydinnysmateriaalin loppulämpötila oli 50 °C. Käyttämällä elektronimikroskopiaa määritettiin, että tuloksena oleva tuote oli CaCO₃:a, jonka
 20
 25
 30 muoto oli skalenoedrinen ja AESD 1,33 µm.

Kasvatusvaihe

Kasvatusvaihe toteutettiin edellä kuvatussa ruostumattomasta teräksestä valmistetussa reaktorissa syöttämällä lisää Ca(OH)₂:a sekoittaen ydinnysmateriaaliseosta ja
 35 syöttäen reaktoriin 15 % CO₂:a ja 85 % ilmaa sisältävää

seosta. Lisättävän lietteen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -pitoisuus oli 7,6 paino-%, ja sitä lisättiin nopeudella $34 \text{ cm}^3/\text{min}$, samalla kun CO_2 - ilma -kaasuseosta lisättiin nopeudella $5,5 \text{ dm}^3/\text{min}$. $\text{Ca}(\text{OH})_2$:n lisäysnopeutta säädeltiin siten, että lietteen johtokyky pysyi vakioarvossa noin 3 mS. Kasvatusvaihetta jatkettiin 39 min, kunnes oli lisätty haluttu määrä $\text{Ca}(\text{OH})_2$:a ja saatu aikaan valmistetun ydinnysmateriaalin haluttu kasvu. Lietteiden loppulämpötila oli 44°C . Tuloksena olevan aggregaattimateriaalin AESD oli $2,65 \mu\text{m}$, ja elektronimikroskopiaalla määritettiin, että noin 90 % siitä oli muuttunut muodoltaan prismaattiseksi. Materiaalin ominaispinta-ala oli $5,0 \text{ m}^2/\text{g}$.

Esimerkki 2

Ydinnysvaihe

Ruostumattomasta teräksestä valmistettuun 4 dm^3 :n reaktoriin, joka oli varustettu sekoittimella, kaasuninjektointiputkella ja nesteinjektointiputkella, syötettiin $0,9 \text{ dm}^3$ 15,1-paino-%:ista kalkkimaito [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] -lietettä. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -lietteiden lämpötila säädettiin 45°C :ksi. Aloitettiin voimakas sekoitus ja syötettiin 100 % CO_2 :a ja 0 % ilmaa sisältävää kaasuseosta nopeudella $1,7 \text{ dm}^3/\text{min}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$:n karbonoinnin aikaansaamiseksi. Karbonointia jatkettiin, kunnes lietteiden pH saavutti arvon 8,0, mikä osoitti, että reaktio oli mennyt olennaisesti loppuun. Karbonointiaika oli 40 min, ja ydinnysmateriaalin loppulämpötila oli 76°C . Käyttämällä elektronimikroskopiaa määritettiin, että tuloksena oleva tuote oli CaCO_3 :a, jonka muoto oli skalenodrinen ja AESD $1,31 \mu\text{m}$.

Kasvatusvaihe

Kasvatusvaihe toteutettiin edellä kuvatussa ruostumattomasta teräksestä valmistetussa reaktorissa syöttämällä lisää $\text{Ca}(\text{OH})_2$:a sekoittaen ydinnysmateriaaliseosta ja syöttäen reaktoriin 100 % CO_2 :a ja 0 % ilmaa sisältävää seosta. Lisättävän lietteiden $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -pitoisuus oli 15,1 paino-%, ja sitä lisättiin nopeudella $25 \text{ cm}^3/\text{min}$, samalla kun

CO₂ - ilma -kaasuseosta lisättiin nopeudella 1,7 dm³/min. Ca(OH)₂:n lisäysnopeutta säädeltiin siten, että lietteen johtokyky pysyi vakioarvossa noin 3 mS. Kasvatusvaihetta jatkettiin 29 min, kunnes oli lisätty haluttu määrä Ca(OH)₂:a ja saatu aikaan valmistetun ydinnysmateriaalin haluttu kasvu. Lietteen loppulämpötila oli 71 °C. Tuloksena olevan aggregaattimateriaalin AESD oli 2,08 µm, ja elektronimikroskopialla määritettiin, että noin 85 % siitä oli muuttunut muodoltaan prismaattiseksi. Materiaalin ominaispinta-ala oli 6,6 m²/g. Tämän esimerkin mukainen tuote esitetään kuvioissa 1 - 3 tuotteena PCC-CP-2.

Esimerkki 3

Ydinnysvaihe

Ruostumattomasta teräksestä valmistettuun 4 dm³:n reaktoriin, joka oli varustettu sekoittimella, kaasuninjektointiputkella ja nesteinjektointiputkella, syötettiin 1,1 dm³ 15,5-paino-%:ista kalkkimaito [Ca(OH)₂] -lietettä. Ca(OH)₂-lietteen lämpötila säädettiin 42 °C:ksi. Aloitettiin voimakas sekoitus ja syötettiin 10 % CO₂:a ja 90 % ilmaa sisältävää kaasuseosta nopeudella 6,4 dm³/min Ca(OH)₂:n karbonoinnin aikaansaamiseksi. Karbonointia jatkettiin, kunnes lietteen pH alkoi laskea, mikä osoitti, että reaktio oli mennyt melkein loppuun. Karbonointiaika oli 96 min, ja ydinnysmateriaalin loppulämpötila oli 60 °C. Käyttämällä elektronimikroskopiaa määritettiin, että tuloksena oleva tuote oli CaCO₃:a, jonka muoto oli skalenoeedrinen ja AESD 1,62 µm.

Kasvatusvaihe

Kasvatusvaihe toteutettiin edellä kuvatussa ruostumattomasta teräksestä valmistetussa reaktorissa syöttämällä lisää Ca(OH)₂:a sekoittaen ydinnysmateriaaliseosta ja syöttäen reaktoriin 10 % CO₂:a ja 90 % ilmaa sisältävää seosta. Lisättävän lietteen Ca(OH)₂-pitoisuus oli 15,5 paino-%, ja sitä lisättiin nopeudella 9 cm³/min, samalla kun CO₂ - ilma -kaasuseosta lisättiin nopeudella 6,4 dm³/min.

Ca(OH)₂:n lisäysnopeutta säädeltiin siten, että lietteen johtokyky pysyi vakioarvossa noin 3 mS. Kasvatusvaihetta jatkettiin 120 min, kunnes oli lisätty haluttu määrä Ca(OH)₂:a ja saatu aikaan valmistetun ydinnysmateriaalin haluttu kasvu. Lietteiden loppulämpötila oli 45 °C. Tulokse-
 5 na olevan aggregaattimateriaalin AESD oli 2,41 µm, ja elektronimikroskopialla määritettiin, että noin 80 % siitä oli muuttunut muodoltaan prismaattiseksi. Materiaalin ominaispinta-ala oli 3,9 m²/g. Tämä esimerkki osoitti, ettei
 10 ydinnysmateriaalin muodostuksen ole tarvinnut mennä loppuun ennen kasvatusvaiheen aloittamista.

Esimerkki 4

Ydinnysvaihe

Ruostumattomasta teräksestä valmistettuun 4 dm³:n reaktoriin, joka oli varustettu sekoittimella, kaasuninjektointiputkella ja nesteinjektointiputkella, syötettiin 1,1 dm³ 15,5-paino-%:ista kalkkimaito [Ca(OH)₂] -lietettä. Ca(OH)₂-lietteen lämpötila säädettiin 34 °C:ksi. Aloitettiin voimakas sekoitus ja syötettiin 30 % CO₂:a ja
 20 70 % ilmaa sisältävää kaasuseosta nopeudella 8,5 dm³/min Ca(OH)₂:n karbonoinnin aikaansaamiseksi. Karbonointia jatkettiin, kunnes lietteen pH saavutti arvon 7,7, mikä osoitti, että reaktio oli mennyt olennaisesti loppuun. Karbonointiaika oli 64 min, ja ydinnysmateriaalin loppu-
 25 lämpötila oli 44 °C. Käyttämällä elektronimikroskopiaa määritettiin, että tuloksena oleva tuote oli CaCO₃:a, jonka muoto oli skalenodrinen ja AESD 1,56 µm.

Kasvatusvaihe

Kasvatusvaihe toteutettiin edellä kuvatussa ruostumattomasta teräksestä valmistetussa reaktorissa syöttämällä lisää Ca(OH)₂:a sekoittaen ydinnysmateriaaliseosta ja syöttäen reaktoriin 30 % CO₂:a ja 70 % ilmaa sisältävää seosta. Lisättävän lietteen Ca(OH)₂-pitoisuus oli 15,5 paino-%, ja sitä lisättiin nopeudella 37 cm³/min, samalla kun
 35 CO₂ - ilma -kaasuseosta lisättiin nopeudella 7,3 dm³/min.

Ca(OH)₂:n lisäysnopeutta säädeltiin siten, että lietteen johtokyky pysyi vakioarvossa noin 3 mS. Kasvatusvaihetta jatkettiin 31 min, kunnes oli lisätty haluttu määrä Ca(OH)₂:a ja saatu aikaan valmistetun ydinnysmateriaalin haluttu kasvu. Lietteen loppulämpötila oli 51 °C. Tulokse-
 5 na olevan aggregaattimateriaalin AESD oli 2,33 µm, ja elektronimikroskopialla määritettiin, että noin 60 % siitä oli muuttunut muodoltaan prismaattiseksi. Materiaalin ominaispinta-ala oli 5,1 m²/g.

10 Esimerkki 5

Ydinnysvaihe

Ruostumattomasta teräksestä valmistettuun 4 dm³:n reaktoriin, joka oli varustettu sekoittimella, kaasuninjektointiputkella ja nesteinjektointiputkella, syötettiin 1,6 dm³ 13,5-paino-%:ista kalkkimaito [Ca(OH)₂] -liet-
 15 tettä. Ca(OH)₂-lietteen lämpötila säädettiin 44 °C:ksi. Aloitettiin voimakas sekoitus ja syötettiin 15 % CO₂:a ja 85 % ilmaa sisältävää kaasuseosta nopeudella 7,3 dm³/min Ca(OH)₂:n karbonoinnin aikaansaamiseksi. Karbonointia jat-
 20 kettiin, kunnes lietteen pH saavutti arvon 7,3, mikä osoitti, että reaktio oli mennyt olennaisesti loppuun. Karbonointiaika oli 90 min, ja ydinnysmateriaalin loppulämpötila oli 52 °C. Käyttämällä elektronimikroskopiaa määritettiin, että tuloksena oleva tuote oli CaCO₃:a, jonka
 25 muoto oli skalenodrinen ja AESD 1,67 µm.

Kasvatusvaihe

Kasvatusvaihe toteutettiin edellä kuvatussa ruostumattomasta teräksestä valmistetussa reaktorissa syöttämällä lisää Ca(OH)₂:a sekoittaen ydinnysmateriaaliseosta ja
 30 syöttäen reaktoriin 15 % CO₂:a ja 85 % ilmaa sisältävää seosta. Lisättävän lietteen Ca(OH)₂-pitoisuus oli 13,5 paino-%, ja sitä lisättiin nopeudella 16 cm³/min, samalla kun CO₂ - ilma -kaasuseosta lisättiin nopeudella 7,3 dm³/min. Ca(OH)₂:n lisäysnopeutta säädeltiin siten, että lietteen
 35 johtokyky pysyi vakioarvossa noin 3 mS. Kasvatusvaihetta

jatkettiin 36 min, kunnes oli lisätty haluttu määrä $\text{Ca}(\text{OH})_2$:a ja saatu aikaan valmistetun ydinnysmateriaalin haluttu kasvu. Lietteen loppulämpötila oli 44 °C. Tuloksena olevan tuotteen AESD oli 2,04 μm , ja elektronimikrosko-

5 pialla määritettiin, että noin 30 % siitä oli muuttunut muodoltaan prismaattiseksi. Materiaalin ominaispinta-ala oli 6,4 m^2/g . Tämän esimerkin mukainen tuote esitetään kuvioissa 1 - 3 tuotteena PCC-CP-5.

Esimerkki 6

10 Ydinnysvaihe

Ruostumattomasta teräksestä valmistettuun 4 dm^3 :n reaktoriin, joka oli varustettu sekoittimella, kaasuninjektointiputkella ja nesteinjektointiputkella, laitettiin 1,3 dm^3 11,7-paino-%:ista kalkkimaito $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ -liet-

15 tettä. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -lietteen lämpötila säädettiin 45 °C:ksi. Aloitettiin voimakas sekoitus ja syötettiin 15 % CO_2 :a ja 85 % ilmaa sisältävää kaasuseosta nopeudella 6,3 dm^3/min $\text{Ca}(\text{OH})_2$:n karbonoinnin aikaansaamiseksi. Karbonointia jatkettiin, kunnes lietteen pH saavutti arvon 7,5, mikä

20 osoitti, että reaktio oli mennyt olennaisesti loppuun. Karbonointiaika oli 79 min, ja ydinnysmateriaalin loppulämpötila oli 52 °C. Käyttämällä elektronimikroskopiaa määritettiin, että tuloksena oleva tuote oli CaCO_3 :a, jonka muoto oli skalenodrinen ja AESD 1,69 μm .

25 Kasvatusvaihe

Kasvatusvaihe toteutettiin edellä kuvatussa ruostumattomasta teräksestä valmistetussa reaktorissa syöttämällä lisää $\text{Ca}(\text{OH})_2$:a sekoittaen ydinnysmateriaaliseosta ja syöttäen reaktoriin 15 % CO_2 :a ja 85 % ilmaa sisältävää

30 seosta. Lisättävän lietteen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -pitoisuus oli 11,7 paino-%, ja sitä lisättiin nopeudella 14 cm^3/min , samalla kun CO_2 - ilma -kaasuseosta lisättiin nopeudella 6,3 dm^3/min . $\text{Ca}(\text{OH})_2$:n lisäysnopeutta säädeltiin siten, että lietteen johtokyky pysyi vakioarvossa noin 3 mS. Kasvatusvaihetta

35 jatkettiin 63 min, kunnes oli lisätty haluttu määrä

Ca(OH)₂:a ja saatu aikaan valmistetun ydinnysmateriaalin haluttu kasvu. Lietteen loppulämpötila oli 45 °C. Tuloksena olevan rykelmä- eli aggregaattimateriaalin AESD oli 2,42 µm, ja elektronimikroskopiolla määritettiin, että noin 60 % siitä oli muuttunut muodoltaan prismaattiseksi. Materiaalin ominaispinta-ala oli 4,5 m²/g. Tämän esimerkin mukainen tuote esitetään kuvioissa 1 - 3 tuotteena PCC-CP-6. Tämän esimerkin tuote on kaupallisessa laitoksessa tyyppillisesti käytettävää lajia.

Esimerkki 7

Ydinnysvaihe

Ruostumattomasta teräksestä valmistettuun 4 dm³:n reaktoriin, joka oli varustettu sekoittimella, kaasuninjektointiputkella ja nesteinjektointiputkella, laitettiin 1,1 dm³ 15,3-paino-%:ista kalkkimaito [Ca(OH)₂] -lietettä. Ca(OH)₂-lietteen lämpötila säädettiin 33 °C:ksi. Aloitettiin voimakas sekoitus ja syötettiin 24 % CO₂:a ja 76 % ilmaa sisältävää kaasuseosta nopeudella 6,3 dm³/min Ca(OH)₂:n karbonoinnin aikaansaamiseksi. Karbonointia jatkettiin, kunnes lietteen pH saavutti arvon 8, mikä osoitti, että reaktio oli mennyt olennaisesti loppuun. Karbonointiaika oli 120 min, ja ydinnysmateriaalin loppulämpötila oli 70 °C. Käyttämällä elektronimikroskopiaa määritettiin, että tuloksena oleva tuote oli CaCO₃:a, jonka muoto oli skalenoedrinen ja AESD 1,16 µm.

Kasvatusvaihe

Kasvatusvaihe toteutettiin edellä kuvatussa ruostumattomasta teräksestä valmistetussa reaktorissa syöttämällä lisää Ca(OH)₂:a sekoittaen ydinnysmateriaaliseosta ja syöttäen reaktoriin 22 % CO₂:a ja 78 % ilmaa sisältävää seosta. Lisättävän lietteen Ca(OH)₂-pitoisuus oli 15,9 paino-%, ja sitä lisättiin nopeudella 13 cm³/min, samalla kun CO₂6 - ilma -kaasuseosta lisättiin nopeudella 7,5 dm³/min. Ca(OH)₂:n lisäysnopeutta säädeltiin siten, että lietteen johtokyky pysyi vakioarvossa noin 3 mS. Kasvatusvaihetta

jatkettiin 57 min, kunnes oli lisätty haluttu määrä $\text{Ca}(\text{OH})_2$:a ja saatu aikaan valmistetun ydinnysmateriaalin haluttu kasvu. Lietteen loppulämpötila oli $68\text{ }^\circ\text{C}$. Tulokse-
 5 na olevan tuotteen AESD oli $1,65\text{ }\mu\text{m}$ ja ominaispinta-ala $8,0\text{ m}^2/\text{g}$, ja elektronimikroskopialla määritettiin, että noin 70 % siitä oli muuttunut muodoltaan prismaattiseksi.

Esimerkki 8

Ydinnysvaihe

Ruostumattomasta teräksestä valmistettuun 4 dm^3 :n
 10 reaktoriin, joka oli varustettu sekoittimella, kaasunin-
 jektointiputkella ja nesteinjektointiputkella, laitet-
 tiin $0,9\text{ dm}^3$ 15-paino-%:ista kalkkimaito $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ -lietet-
 tä. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -lietteen lämpötila säädettiin $44\text{ }^\circ\text{C}$:ksi. Aloii-
 tettiin voimakas sekoitus ja syötettiin 100 % CO_2 :a ja 0 %
 15 ilmaa sisältävää kaasuseosta nopeudella $2,1\text{ dm}^3/\text{min}$
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$:n karbonoinnin aikaansaamiseksi. Karbonointia jat-
 kettiin, kunnes lietteen pH saavutti arvon 7,5, mikä
 osoitti, että reaktio oli mennyt olennaisesti loppuun.
 Karbonointiaika oli 33 min, ja ydinnysmateriaalin loppu-
 20 lämpötila oli $64\text{ }^\circ\text{C}$. Käyttämällä elektronimikroskopiaa
 määritettiin, että tuloksena oleva tuote oli CaCO_3 :a, jonka
 muoto oli skalenoedrinen ja AESD $1,99\text{ }\mu\text{m}$.

Kasvatusvaihe

Kasvatusvaihe toteutettiin edellä kuvatussa ruostu-
 25 mattomasta teräksestä valmistetussa reaktorissa syöttämäl-
 lä lisää $\text{Ca}(\text{OH})_2$:a sekoittaen ydinnysmateriaaliseosta ja
 syöttäen reaktoriin 100 % CO_2 :a ja 0 % ilmaa sisältävää
 seosta. Lisättävän lietteen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -pitoisuus oli 15 pai-
 no-%, ja sitä lisättiin nopeudella $31\text{ cm}^3/\text{min}$, samalla kun
 30 CO_2 - ilma -kaasuseosta lisättiin nopeudella $2,1\text{ dm}^3/\text{min}$.
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$:n lisäysnopeutta säädeltiin siten, että lietteen
 johtokyky pysyi vakioarvossa noin 3 mS. Kasvatusvaihetta
 jatkettiin 34 min, kunnes oli lisätty haluttu määrä
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$:a ja saatu aikaan valmistetun ydinnysmateriaalin
 35 haluttu kasvu. Lietteen loppulämpötila oli $55\text{ }^\circ\text{C}$. Tulokse-

na olevan tuotteen AESD oli 3,44 μm ja ominaispinta-ala 5,9 m^2/g , ja elektronimikroskopialla määritettiin, että noin 30 % siitä oli muuttunut muodoltaan prismaattiseksi.

Esimerkki 9

5 Ydinnysvaihe

Ruostumattomasta teräksestä valmistettuun 4 dm^3 :n reaktoriin, joka oli varustettu sekoittimella, kaasuninjektointiputkella ja nesteinjektointiputkella, laitettiin 1,3 dm^3 12,5-paino-%:ista kalkkimaito $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ -lietettä. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -lietteen lämpötila säädettiin 22 °C:ksi. Aloitettiin voimakas sekoitus ja syötettiin 20 % CO_2 :a ja 80 % ilmaa sisältävää kaasuseosta nopeudella 7,4 dm^3/min $\text{Ca}(\text{OH})_2$:n karbonoinnin aikaansaamiseksi. Karbonointia jatkettiin, kunnes lietteen pH saavutti arvon 8,0, mikä osoitti, että reaktio oli mennyt olennaisesti loppuun. Karbonointiaika oli 114 min, ja ydinnysmateriaalin loppulämpötila oli 46 °C. Käyttämällä elektronimikroskopialla määritettiin, että tuloksena oleva tuote oli CaCO_3 :a, jonka muoto oli skalenoedrinen ja AESD 1,12 μm .

20 Kasvatusvaihe

Kasvatusvaihe toteutettiin edellä kuvatussa ruostumattomasta teräksestä valmistetussa reaktorissa. Ydinnysseosta sekoitettiin ja reaktoriin syötettiin sitten 30 % CO_2 :a ja 70 % ilmaa sisältävää seosta. Ydintämislietteen oli väkevyys 9 paino-%. Lisättiin kuivaa CaO :a nopeudella 3 g/min , samalla kun CO_2 - ilma -kaasuseosta lisättiin nopeudella 13,3 dm^3/min . CaO :n lisäysnopeutta säädeltiin siten, että lietteen johtokyky pysyi vakioarvossa noin 2,5 mS. Kasvatusvaihetta jatkettiin 59 min, kunnes oli lisätty haluttu määrä CaO :a ja saatu aikaan valmistetun ydinnysmateriaalin haluttu kasvu. Lietteen loppulämpötila oli 54 °C ja loppuväkevyys 17 paino-%. Tuloksena olevan aggregaattimateriaalin AESD oli 2,08 μm , ja elektronimikroskopialla määritettiin, että noin 98 % siitä oli muuttu-

nut muodoltaan prismaattiseksi. Materiaalin ominaispinta-ala oli $6,2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Esimerkki 10

5 Koearkkivertailututkimusesimerkki - Aggregoitua prismaattista PCC:a sisältävien koearkkien valmistus ja testaus

Valmistettiin käsin koearkkeja, joiden neliömassa oli 60 g/m^2 ($40 \text{ lb}/3 \text{ 300 ft}^2$) käyttämällä Formax (Noble and Wood) arkinmuodostuslaitetta. Paperimassan koostumus oli 10 75 % valkaistua lehtipuu- ja 25 % valkaistua havupuukraftmassaa, joka oli jauhatettu CSF-arvoon 400 pH:n ollessa 7,0 tislatussa vedessä. Moolimassaltaan suurta, varaustihedeltään keskinkertaista kationista polyakryyliamidi (PAM) -retentioapuainetta käytettiin pitoisuutena 0,05 % 15 (1 lb PAM:a/ton paperia). Synteettistä alkyyliketeenidimeeri (AKD) -liimausainetta käytettiin pitoisuutena 0,25 % (5 lb AKD:ä/ton paperia). Täyteaineita lisättiin sulppuun siten, että saavutettiin tavoitteena olevat täyteainekuormitustasot 15 % ja 25 %. Lisäksi valmistettiin täyteaineita 20 sisältämätön koearkki. Arkkeja ilmastoitiin suhteellisen kosteuden ollessa 50 % ja lämpötilassa 23°C ennen testaamista. Koearkeista testattiin neliömassa, täyteaineen prosentuaalinen osuus, vetolujuus (murtopituus), opasiteetti (korjattu vastaamaan neliömassaa 60 g/m^2), vaaleus 25 ja liimausaste (Hercules-liimausastetestti - HST).

Tässä koearkkitutkimuksessa arvioituihin täyteaineisiin kuuluvat aggregoidut prismaattiset PCC-tuotteet (PCC-CP:t), joita kuvattiin esimerkeissä 2, 5 ja 6. Vertailun vuoksi arvioitiin myös $1,4 \mu\text{m}$:n skalenoedrinen PCC 30 (PCC-S) ja $2,0 \mu\text{m}$:n prismaattinen PCC (PCC-P). Tuloksena olevat koearkkien ominaisuudet (murtopituus, korjattu opasiteetti ja liimausaste) on koottu kuvioihin 1 - 3. Tulokset osoittavat, että aggregoidut prismaattiset PCC-tuotteet antavat tulokseksi lujuuden, opasiteetin ja liimausasteen 35 erinomaisen tasapainon.

Seuraava taulukko valaisee tarkemmin tämän keksinnön mukaisten uudenlaisten PCC-hiukkasten parannettua taspainoa, joka saa aikaan erillisten prismaattisten PCC-kiteiden lujuusedut säilyttäen samalla kooltaan samanlaiselle skalenoeedriselle PCC:lle tyypilliset optiset ominaisuudet.

Taulukko I

Täyteaineen prosentuaalista osuutta (ekvivalenttinen vetolujuus)/opasiteettihäviötä koskevat tulokset - muodoltaan erilaisten 2,0 μm :n PCC:ien vertaaminen muodoltaan skalenoeedriseen 1,4 μm :n PCC:iin (täyteainepitoisuus 15 %)

PCC:n muoto	Täyteainepitoisuus (%), ekvivalenttinen vetolujuus, verrattuna 15 % PCC-S:ää ^(b) sisältävään tuotteeseen	Opasiteettierot 15 % PCC-S:ää ^(b) sisältävään tuotteeseen
Skalenoedrinen ^(a)	19,3 %	-0,6 %
Erillinen prismaattinen ^(a)	20,5 %	-1,7 %
Aggregoitunut prismaattinen ^(a)	20,7 %	-0,6 %

^(a)Keskimääräinen hiukkaskoko = 2,0 μm

^(b)PCC-S = skalenoeedrinen PCC, keskimääräinen hiukkaskoko = 1,4 μm

Tämän keksinnön mukaisen menetelmän yksi toinen etu on, että se ei vaadi käytännöllisesti katsoen ollenkaan jäähdytysvaiheita ja merkitsee siten lisäsäästöjä kustannuksiin kaukana olevien laitosten yhteydessä käytettynä.

Vaikka tässä on kuvattu ja esitetty tämän keksinnön edullisia suoritusmuotoja, siihen voidaan tehdä muutoksia ja muunnoksia ja ne voivat olla keksinnön suoja-alan piirissä.

Patenttivaatimukset:

1. Saostettu kalsiumkarbonaatti, t u n n e t t u
siitä, että se on kalsiittihiukkasaggregaattien muodossa,
5 vähintään noin 25 % mainituista hiukkasista on muodoltaan
prismaattisia ja mainittujen aggregaattien keskimääräinen
pallioekvivalenttiläpimitta on noin 1,5 - 3,5 μm ja oimi-
naispinta-ala noin 2,0 - 9,0 m^2/g .

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen saostettu kal-
siumkarbonaatti, t u n n e t t u siitä, että muodoltaan
10 prismaattisten hiukkasten osuus on vähintään noin 50 %.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen saostettu
kalsiumkarbonaatti, t u n n e t t u siitä, että mainit-
tujen aggregaattien keskimääräinen pallioekvivalenttiläpi-
15 mitta on noin 2,0 - 2,6 μm ja ominaispinta-ala noin
3 - 6 m^2/g .

4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen saostet-
tu kalsiumkarbonaatti, t u n n e t t u siitä, että lop-
puosalla mainituissa aggregaateissa olevista mainituista
20 kalsiittihiukkasista on olennaisesti skalenoeedrinen ja/tai
romboedrinen muoto.

5. Menetelmä kalsiittihiukkasaggregaattien muodossa
olevan saostetun kalsiumkarbonaatin valmistamiseksi, jossa
olennainen osa mainituista hiukkasista on muodoltaan pris-
25 maattisia ja mainittujen aggregaattien keskimääräinen pal-
lioekvivalenttiläpimitta on noin 1,5 - 3,5 μm ja ominais-
pinta-ala noin 2,0 - 9,0 m^2/g , t u n n e t t u siitä,
että lisätään kalkkia reaktioseokseen, joka sisältää ydin-
nysmateriaalia, joka koostuu skalenoeedrisista hiukkasista,
30 joiden keskimääräinen pallioekvivalenttiläpimitta on noin
1,0 - 1,8 μm , syöttäen samalla hiilidioksidia ja säätäen
mainittujen kalkin ja hiilidioksidin virtausnopeudet si-
ten, että reaktioseoksen liuosfaasin johtokyky tulee sää-
detyksi suunnilleen alueelle 2,0 - 4,0 mS, jolloin muodos-
35 tuu mainittuja kalsiittihiukkasaggregaatteja.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä kalsiittihiukkasaggregaattien muodossa olevan saostetun kalsiumkarbonaatin valmistamiseksi, jossa olennainen osa mainituista hiukkasista on muodoltaan prismaattisia ja mainittujen aggregaattien keskimääräinen palloekvivalenttiläpimitta on noin 1,5 - 3,5 μm ja ominaispinta-ala noin 2,0 - 9,0 m^2/g , t u n n e t t u siitä, sen käsittää seuraavat vaiheet:

(a) johdetaan kaasumaista hiilidioksidia kalsiumhydroksidin vesilietteen, joka mainitun hiilidioksidin syöttäminen aloitetaan suunnilleen lämpötilassa 20 - 50 °C, jolloin muodostuu ydinnysmateriaalia, joka koostuu muodoltaan skalenodrisista hiukkasista, joiden keskimääräinen palloekvivalenttiläpimitta on noin 1,0 - 1,8 μm , ja
(b) syötetään mainittua ydinnysmateriaalia sisältävään reaktioseokseen lisää kalsiumhydroksidia syöttäen reaktioseokseen samanaikaisesti hiilidioksidia ja säääten mainittujen lisäkalkin ja -hiilidioksidin virtausnopeudet siten, että reaktioseoksen liuosfaasin johtokyky tulee säädetyksi suunnilleen alueelle 2,0 - 4,0 mS, jolloin muodostuu mainittuja kalsiittihiukkasaggregaatteja.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ennen vaihetta (a) vesiliete seulotaan ensin sammuttamattoman kalkin ja muiden epäpuhtauksien poistamiseksi ja noin 30 - 80 % kalsiumhydroksidin seulotusta vesilietteestä laitetaan vaiheen (a) reaktioseokseen.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisätään vaiheessa (b) loppuosa kalsiumhydroksidin seulotusta vesilietteestä samanaikaisesti hiilidioksidikaasuvirtauksen kanssa vaiheen (a) reaktioseokseen, joka sisältää skalenodrisista hiukkasista koostuvaa ydinnysmateriaalia, säääten lisäkalkin ja -hiilidioksidin virtausnopeudet siten, että reaktioseok-

sen liuosfaasin johtokyky pysyy vakioarvossa noin 2,0 - 4,0 mS.

5 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kaasumaisen hiilidioksidin lisäämistä jatketaan, kunnes liuoksen johtokyky saavuttaa minimiarvon ja saavutetaan pH-arvo 7 - 8.

10 10. Patenttivaatimuksen 7, 8 tai 9 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että osana vaihetta (a) puhalletaan kaasumaista hiilidioksidia kalsiumhydroksidin seulottuun lietteeseen säädellyllä nopeudella, kunnes reaktioseoksen johtokyky saavuttaa minimiarvon ja saavutetaan pH-arvo 7,0 - 8,5.

15 11. Patenttivaatimuksen 6, 7, 8, 9 tai 10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että vaiheissa (a) ja (b) tapahtuvat reaktiot toteutetaan sekoittaen.

12. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 7 - 11 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että vaiheen (b) reaktioseoksen liuosfaasin johtokyky on noin 3,0 mS.

20 13. Suurilujuuksinen ja korkeaopasiteettinen paperi, tunnettu siitä, että se sisältää täyteaineena kalsiittihiukkasaggregaattien muodossa olevaa saostettua kalsiumkarbonaattia, jossa olennainen osa mainituista hiukkasista on muodoltaan prismaattisia ja mainittujen aggregaattien keskimääräinen palloekvivalenttiläpimitta on
25 noin 1,5 - 3,5 μm ja ominaispinta-ala noin 2,0 - 9,0 m^2/g .

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen paperi, tunnettu siitä, että muodoltaan prismaattisten täyteainehiukkasten osuus on vähintään noin 25 %.

30 15. Patenttivaatimuksen 13 mukainen paperi, tunnettu siitä, että muodoltaan prismaattisten täyteainehiukkasten osuus on vähintään noin 50 %.

16. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 13 - 15 mukainen paperi, tunnettu siitä, että kalsiittihiukkasaggregaattien keskimääräinen palloekvivalenttiläpimitta on noin 2,0 - 2,6 μm ja ominaispinta-ala noin
35 3 - 6 m^2/g .

FIG.1

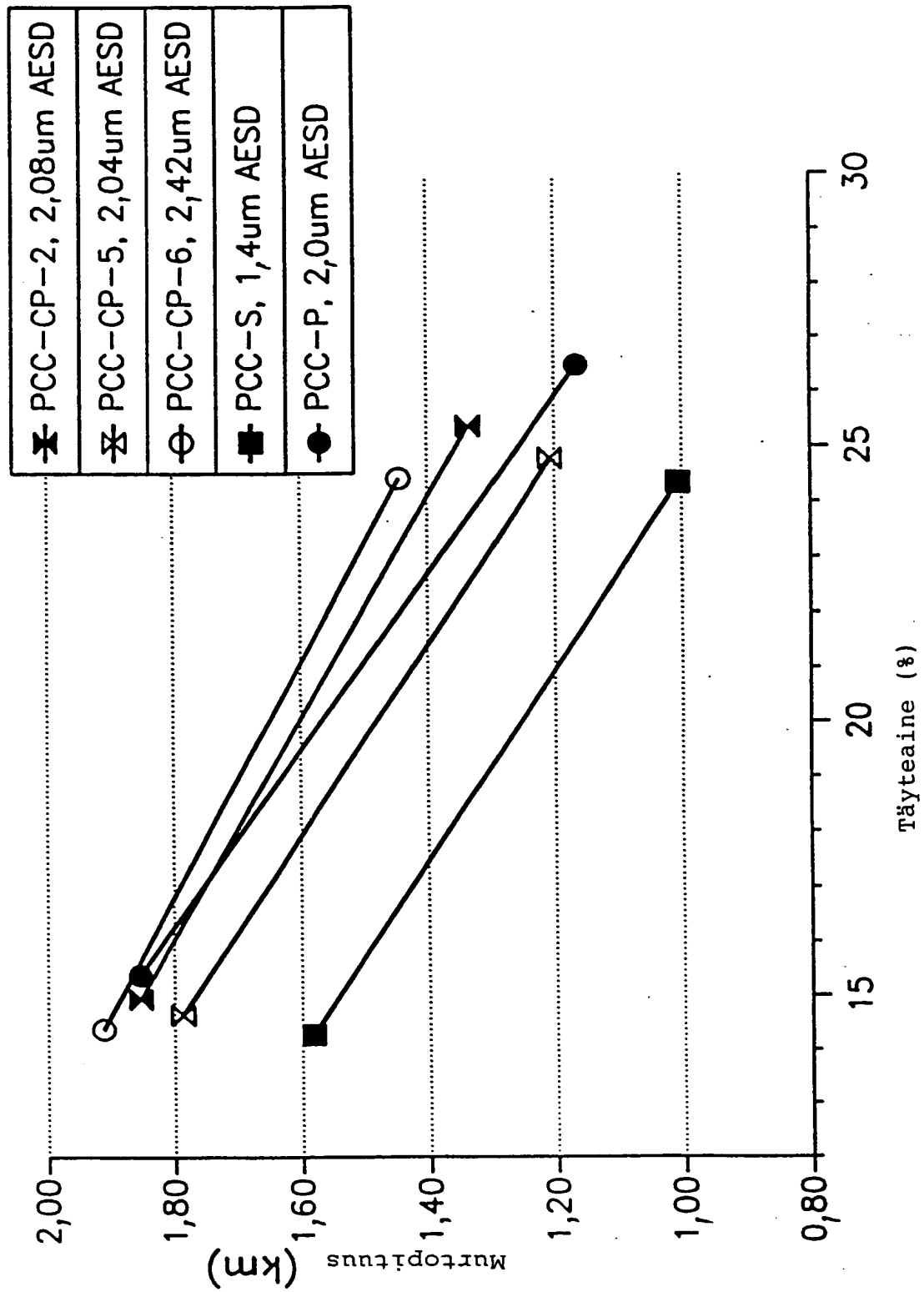


FIG. 2

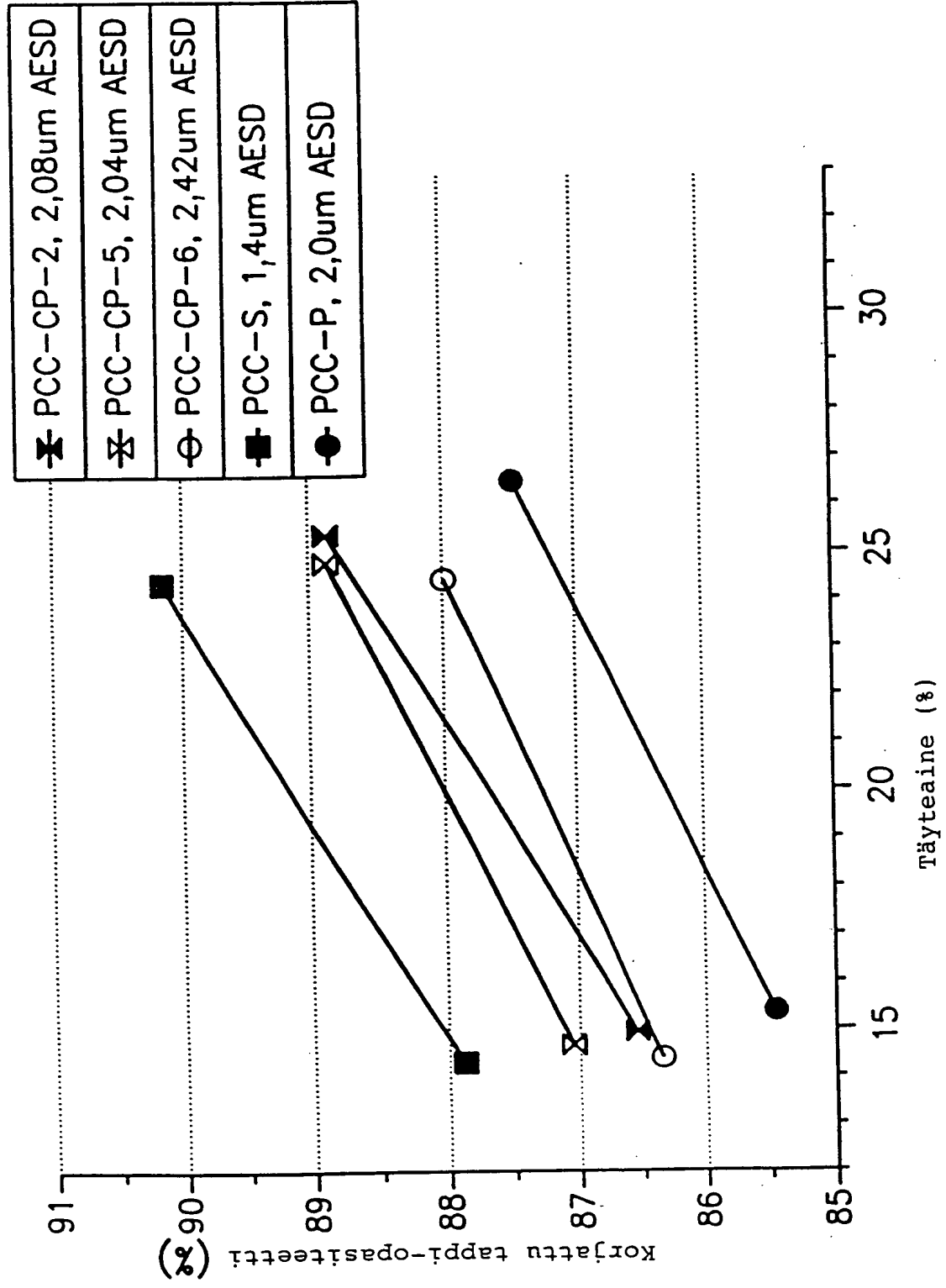


FIG. 3

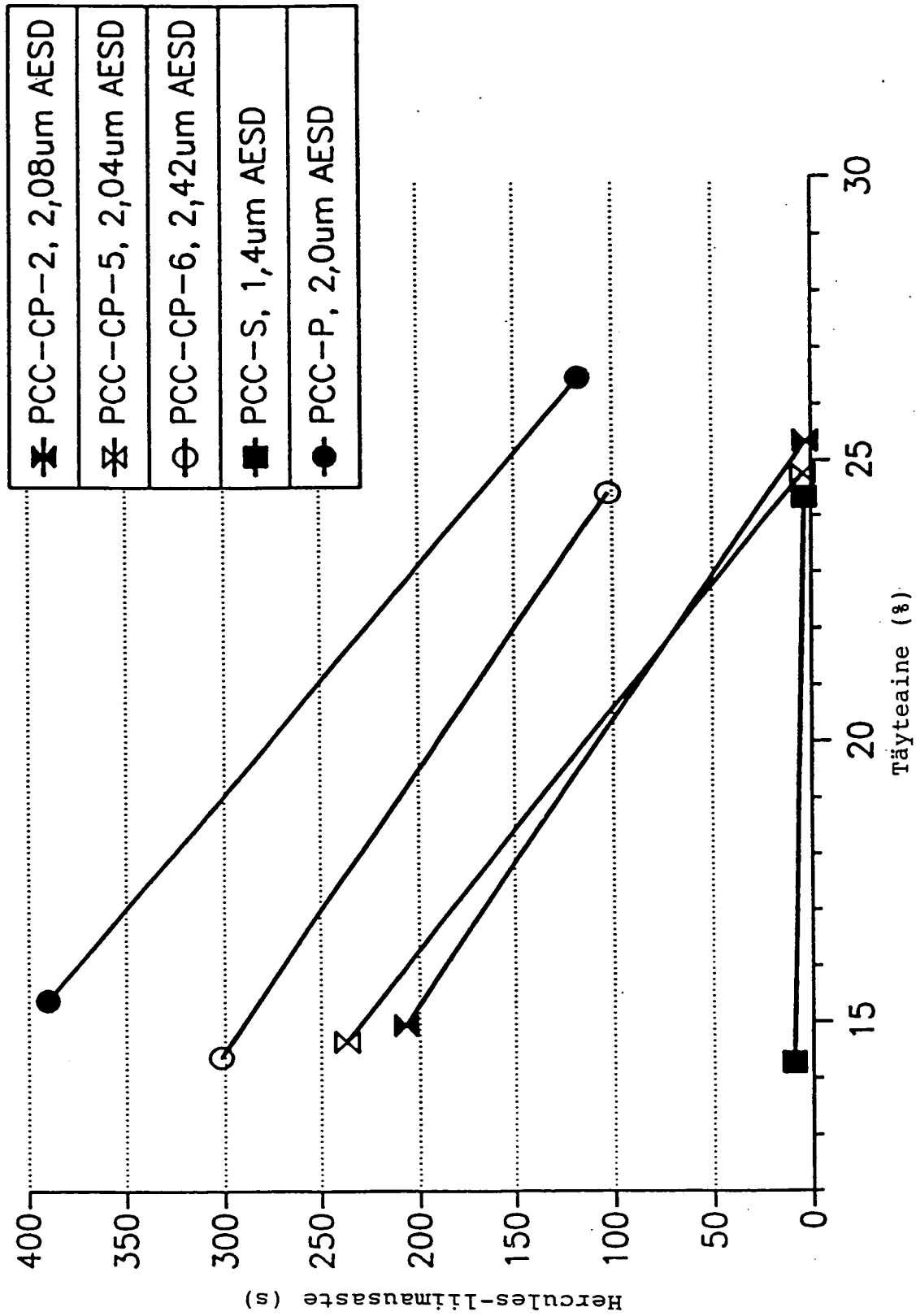


FIG. 4

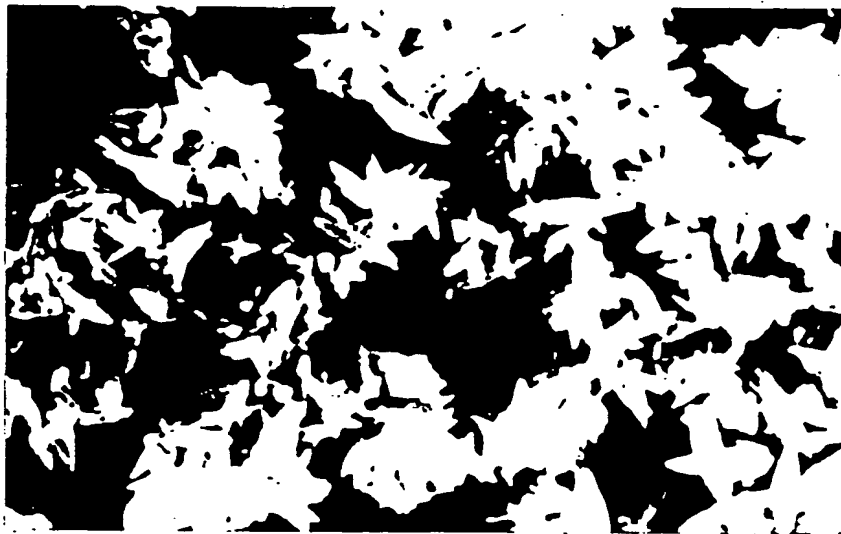


FIG. 5



FIG. 6

